

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2004-83968
(P2004-83968A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷
C22C 27/04

F I
C22C 27/04 1 O 1

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-244551 (P2002-244551)	(71) 出願人	594111292
(22) 出願日	平成14年8月26日 (2002. 8. 26)		三菱マテリアルシーエムアイ株式会社
		(74) 代理人	100076679
			弁理士 富田 和夫
		(74) 代理人	100094824
			弁理士 鴨井 久太郎
		(72) 発明者	楊 積彬
			静岡県裾野市千福46-1 三菱マテリア
			ルシーエムアイ株式会社内
		(72) 発明者	大槻 真人
			静岡県裾野市千福46-1 三菱マテリア
			ルシーエムアイ株式会社内

(54) 【発明の名称】 高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いるのに適したタングステン基焼結合金金型

(57) 【要約】

【課題】 高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いるのに適したタングステン基焼結合金金型を提供する。

【解決手段】 高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形用金型を、Ni：0.1～1質量％、酸化イットリウム：0.2～1.5質量％、を含有し、残りがWと不可避不純物からなる組成、並びに素地を構成するW結晶細粒の粒界にそって酸化イットリウム微粒が分散分布し、かつNi成分は、遊離Niとして存在せず、前記W結晶細粒の粒界に沿って形成されたW-Ni合金薄層として存在する組織を有するタングステン基焼結合金で構成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ni : 0.1 ~ 1 質量%、
酸化イットリウム : 0.2 ~ 1.5 質量%、
を含有し、残りが W と不可避不純物からなる組成、
並びに素地を構成する W 結晶細粒の粒界にそって酸化イットリウム微粒が分散分布し、かつ Ni 成分は、遊離 Ni として存在せず、前記 W 結晶細粒の粒界に沿って形成された W-Ni 合金薄層として存在する組織を有するタングステン基焼結合金で構成したことを特徴とする高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いるのに適したタングステン基焼結合金金型。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、例えば各種の電子・電気機器や光学装置などに装着されている光機能装置の部品である高精度光学ガラスレンズを熱間プレス成形するのに適したタングステン基焼結合金金型（以下、W 合金金型という）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、一般に光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いられている金型には、

- (a) 耐ガラス腐食性
- (b) 熱伝導性（放熱性）
- (c) 低熱膨張係数

20

などの特性が要求されることから、各種のステンレス鋼や耐熱鋼、さらに Co 基合金や Ni 基合金などで形成された金型（以下、これらを総称して耐熱合金金型という）が用いられている。

また、近年、光学ガラスレンズの熱間プレス成形用金型として、一段とすぐれた熱伝導性を有し、かつ熱膨張係数のきわめて小さい炭化タングステン基超硬合金金型（以下、超硬合金金型という）が注目されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0003】

【特許文献 1】

30

特公昭 62-51211 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一方、近年の各種の電子・電気機器や光学装置の高性能化および小型化はめざましく、これに伴い、これらの光機能装置に用いられている光学ガラスレンズも小寸化および極薄肉化、さらに高精度化の傾向にあり、これに対応して前記光学ガラスレンズの熱間プレス成形温度は高温化し、広く実用に供されている弗化ガラス製のもので、その成形温度は約 600℃ から 900℃ にも達しようとしている。

しかし、上記の従来耐熱合金金型は、

- (a) 融点 : 1450 ~ 1550℃、
- (b) 熱伝導率 : 20 ~ 33 W/m・K、
- (c) 熱膨張係数 : $11 \sim 14 \times 10^{-6} / K$ 、

40

を有するものであるために、一段と高い熱伝導率および低い熱膨張係数が要求される、小寸化および極薄肉化、さらに高精度化した高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形には十分満足に対応できず、きわめて短い使用寿命しか示さないものである。

また、上記の従来超硬合金金型は、これを構成する超硬合金の主成分である炭化タングステン（以下、WC で示す）が、

- (a) 融点 : 約 3000℃、
- (b) 熱伝導率 : 約 45 W/m・K、
- (c) 熱膨張係数 : 約 $4.4 \times 10^{-6} / K$ 、

50

を有し、これらの高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数は小寸化および極薄肉化、さらに高精度化した高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形には適した特性である。しかし、金型を構成する超硬合金は、その組織が全体に占める割合で、90～97質量%の前記WC相（硬質相）と残りのCo相（結合相）からなり、炭化物である前記WC相と酸化物を主体とする高温加熱ガラスとはきわめて反応性の高いものであり、特に弗化ガラスなどの高融点ガラスに対しては一段と高い親和性を示すものであるために、これが原因で金型キャビティの粗面化が促進されるようになることから、金型のキャビティ表面に、ダイヤモンド状炭素膜や炭窒化チタン膜、さらに窒化ボロン膜などの離型膜を0.5～6μmの膜厚で形成して実用に供しており、したがって、前記超硬合金金型の使用寿命は前記離型膜の摩耗によって決まることになり、この結果比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。 10

【0005】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述のような観点から、上記の従来超硬合金金型のもつ高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数に匹敵する高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数を有し、さらにすぐれた耐ガラス腐食性も具備し、高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形に適した金型を開発すべく、研究を行った結果、

金型を、質量%（以下、%は質量%を示す）で、

Ni：0.1～1%、

Y₂O₃：0.2～1.5%、 20

を含有し、残りがWと不可避不純物からなる組成、

並びに素地を構成するW結晶細粒の粒界にそってY₂O₃微粒が分散分布し、かつNi成分は、遊離Niとして存在せず、前記W結晶細粒の粒界に沿って形成されたW-Ni合金薄層として存在する組織を有するタングステン基焼結合金（以下、W合金という）で構成すると、このW合金は、

（a）融点：1800～2000℃、

（b）熱伝導率：90～150W/m・K、

（c）熱膨張係数：4.5～5.5×10⁻⁶/K、

を有し、これらの特性は高融点、高熱伝導率、および低熱膨張係数を有する従来超硬合金金型のもつ特性に匹敵するものであり、さらに上記の組織、すなわちW結晶細粒とY₂O₃微粒、さらにW-Ni合金薄層は高温加熱ガラスに対する反応性の著しく低いものであることから、前記従来超硬合金金型では不可欠であったキャビティ表面への離型膜の形成を必要としない、すぐれた耐ガラス腐食性を発揮し、この結果のW合金で構成された金型は、弗化ガラスや、さらに約1400℃の成形温度を必要とする石英ガラスなどの高温プレス成形条件下での高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形にすぐれた性能を長期に亘って発揮するようになる、という研究結果を得たのである。 30

【0006】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Ni：0.1～1%、

Y₂O₃：0.2～1.5%、 40

を含有し、残りがWと不可避不純物からなる組成、

並びに素地を構成するW結晶細粒の粒界にそってY₂O₃微粒が分散分布し、かつNi成分は、遊離Niとして存在せず、前記W結晶細粒の粒界に沿って形成されたW-Ni合金薄層として存在する組織を有するW合金で構成してなる、高精度光学ガラスレンズの熱間プレス成形に用いるのに適した金型に特徴を有するものである。

【0007】

つぎに、この発明のW合金金型を構成するW合金の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

（a）Ni

Ni成分には、焼結前はW粉末の表面を被覆する状態で存在し、焼結時にはW粉末と拡散 50

反応してW-Ni合金薄層を形成すると共に、W結晶細粒相互間の焼結性を著しく向上させ、W合金の強度向上に寄与する作用があり、また前記W-Ni合金薄層は前記W結晶細粒のもつすぐれた耐ガラス腐食性と同等のすぐれた耐ガラス腐食性を有するものであるから、従来超硬合金金型に施されるキャビティ表面への離型膜の形成を必要としないで金型として実用に供することを可能とするものであるが、その含有量が0.1%未満では焼結性が不十分で所望の強度確保することができず、一方その含有量が1%を越えるとW結晶細粒の粒界に遊離Niが存在するようになり、この遊離Niは高温加熱ガラスによって侵食され、キャビティ表面の荒れが著しく促進されるようになることから、その含有量を0.1~1%と定めた。

【0008】

10

(b) Y_2O_3 。

Y_2O_3 成分は、W結晶細粒の粒界に微粒の状態で分散分布して、焼結時のW結晶細粒の粒成長を抑制し、もって強度向上に寄与するほか、自身の分散強化による強度向上にも寄与する作用があるが、その含有量が0.2%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が1.5%を越えると Y_2O_3 微粒がW結晶細粒の粒界に凝集するようになり、この結果強度が急激に低下するようになることから、その含有量を0.2~1.5%と定めた。

【0009】

なお、この発明のW合金金型を構成するW合金の組織において、W結晶細粒の粒界に沿って存在するW-Ni合金薄層は、

20

(a) 例えば99%以上の純度をもった硝酸ニッケル粉末や塩酸ニッケル粉末、あるいは硫酸ニッケル粉末などの所定量を、アセトンや純水などの溶媒中に完全に溶解した状態で、例えば0.5~3 μm の平均粒径をもったW粉末に配合して、スラリーとし、これを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、あるいは硫酸ニッケルなどで表面が被覆された被覆W粉末とし、

(b) ついで、上記の被覆W粉末を、例えば水素雰囲気中、温度：800℃に1時間保持の加熱処理を施して、表面の硝酸ニッケル、塩酸ニッケル、あるいは硫酸ニッケルなどを熱分解することにより、表面がNiで被覆されたNi被覆W粉末を形成し、

(c) この結果得られたNi被覆W粉末を原料粉末として用いることにより形成されるものである。

30

【0010】

【発明の実施の態様】

つぎに、この発明のW合金金型を実施例により具体的に説明する。

(a) まず、純度：99.6%の硝酸ニッケル水和物〔分子式： $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 〕粉末の所定量をアセトン中に溶解し、2.5 μm の平均粒径をもったW粉末に配合して、スラリーとし、これを混合機で混練、乾燥させて、所定量の硝酸ニッケルで表面が被覆された被覆W粉末とし、

(b) ついで、上記の被覆W粉末を、例えば水素雰囲気中、温度：800℃に1時間保持の加熱処理を施して、表面の硝酸ニッケルを熱分解することにより、表面がNiで被覆されたNi被覆W粉末を形成し、

40

(c) これに0.6 μm の平均粒径をもった Y_2O_3 粉末の所定量を配合し、アセトン溶媒を用いてボールミル中にて48時間湿式混合し、乾燥した後、これをゴム鑄型に充填し、150MPaの静水圧にてプレス成形して、直径：50mm×高さ：40mmの寸法をもった成形体を形成し、この成形体に、水素雰囲気中、900℃に5時間保持の条件での予備焼結、および水素雰囲気中、1450℃に1時間保持の条件での本焼結、さらに温度：1300℃、圧力：100MPaの条件での熱間静水圧プレス処理を施して、直径：40mm×長さ：32mmの寸法、およびそれぞれ表1に示される組成をもった金型素材とし、これら金型素材のそれぞれ2個を1対の上下型とし、このうちの下型の上面に直径：38mm×中心部深さ：5mmの曲面キャビティを形成し、一方上型の下面は平面のままとし、これら両上下型のキャビティ面をRmax：0.05 μm 以下の面粗度に研磨する

50

ことにより本発明W合金金型1～9、およびNiおよび Y_2O_3 含有量がこの発明の範囲から外れた比較W合金金型1～4をそれぞれを製造した。
なお、この結果得られた本発明W合金金型1～4および比較W合金金型1～4の組織を、光学顕微鏡(400倍)を用いて観察したところ、本発明W合金金型1～9は、いずれも2～10 μm の範囲内の所定の平均粒径を有するW結晶細粒を主体とし、前記W結晶細粒の粒界に沿って0.2～1 μm の範囲内の所定の平均粒径を有する Y_2O_3 微粒が分散分布し、かつ前記W結晶細粒の粒界に沿ってW-Ni合金薄層が存在し、遊離Niの存在しない組織を示した。一方比較W合金金型1～4では、W結晶細粒の粒径が相対的に大きいものや、 Y_2O_3 微粒が凝集したもの、さらにW結晶細粒の粒界に遊離Ni相が存在した組織が見られた。

10

【0011】

また、比較の目的で、原料粉末として、平均粒径：1.5 μm のWC粉末と同4 μm のCo粉末を、WC：95%、Co：5%の割合に配合したものを用いる以外は、上記の本発明W合金金型1～9および比較W合金金型1～4の製造条件と同じ条件で超硬合金金型素材を製造し、これのキャビティ表面に、通常の化学蒸着装置にて、反応ガス組成-TiCl₄：4.2%、N₂：20%、CH₄：4%、H₂：残り、反応雰囲気温度：1020℃、反応雰囲気圧力：7MPa、の条件で離型膜として平均層厚：20 μm の炭窒化チタン(TiCN)膜を形成することにより従来超硬合金金型を製造した。

20

【0012】

つぎに、これらの各種の金型について、ガラスレンズ素材であるゴブとして、容量%で、BaF₂：41%、Al(PO₃)₃：14%、SrF₂：12%、AlF₃：10%、Ba₂P₂O₇：8%、を含有し、残りがAl₂O₃、からなる組成をもった弗化ガラスを用い、前記ゴブの1個当たりの容量：0.2cm³、前記ゴブの加熱温度：900℃、プレス成形圧力：10MPa、プレス成形速度：6個/分の条件で光学ガラスレンズのプレス成形を行ない、キャビティ面の面粗度がRmax：0.06 μm に達するまでのレンズ成形個数を測定した。この測定結果を同じく表1に示した。また、表1には金型強度を評価する目的で、金型から切り出した試験片を用いて測定した圧壊強度を示した。

【0013】

30

【表1】

種 別		成分組成(質量%)			レンズ 成形個数 (個)	圧壊強度 (MPa)
		Ni	Y ₂ O ₃	W+ 不純物		
本発明 W合金型	1	0.12	0.83	残	18500	950
	2	0.35	0.87	残	19400	1120
	3	0.54	0.82	残	21300	1140
	4	0.76	0.89	残	20500	1530
	5	0.96	0.84	残	19700	1620
	6	0.55	0.23	残	21000	1400
	7	0.51	0.56	残	23000	1250
	8	0.57	1.25	残	18500	1050
	9	0.53	1.47	残	17900	980
比較 W合金型	1	0.03※	0.88	残	8400	750
	2	1.13※	0.80	残	8700	1670
	3	0.56	0.08※	残	14000	1250
	4	0.52	1.61※	残	13500	860
従来超硬 合金型		WC-5%Co			9600	1500

(表中、※印は本発明範囲外を示す)

【 0 0 1 4 】

【 発 明 の 効 果 】

表1に示される結果から、本発明W合金金型1～9は、いずれもこれを構成するW合金の主体が耐ガラス腐食性にすぐれ、かつ高融点、高熱伝導性（高放熱性）、および低熱膨張係数を有するW結晶細粒からなり、かつ前記W結晶細粒の粒界に存在するW-Ni合金薄層も前記W結晶細粒と同等のすぐれた特性を有し、遊離Niが存在しない組織をもつことから、キャビティ面の高温加熱弗化ガラスゴブによる腐食進行が著しく抑制され、良好なキャビティ面を長期に亘って保持し、さらにY₂O₃微粒による粒成長抑制効果および分散強化によって従来超硬合金金型と同等の高強度を有するのに対して、比較W合金金型1～4に見られるように、NiおよびY₂O₃成分の含有量がこの発明の範囲から外れると、キャビティ面の高温加熱弗化ガラスゴブによる腐食進行が著しく促進されたり、強度が低下したりすることが明かである。また、従来超硬合金金型では、キャビティ表面の離型膜の摩耗によって使用寿命となることから、比較的短い使用寿命しか示めさないことが明白である。

上述のように、この発明のW基焼結合金製金型は、例えば比較的腐食性の弱い珪酸ガラス

10

20

30

40

50

や硼化ガラスなどを用いた光学ガラスレンズの熱間プレス成形は勿論のこと、特に腐食性の強い弗化ガラスなどの高温加熱プレス成形においてもすぐれた耐腐食性を示し、かつ高強度を具備するものであるから、光学ガラスレンズの小寸化および極薄肉化、さらに高精度化に十分満足に対応できるものである。